

10/540839

PCT/JP2004/000652

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.3.2004

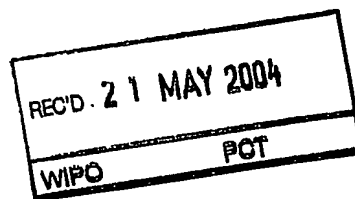
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月28日

出願番号
Application Number: 特願2003-018634
[ST. 10/C]: [J.P.2003-018634]

出願人
Applicant(s): 東ソー株式会社

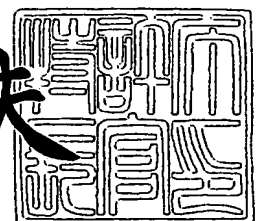


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 PA211-0964
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C23C 14/34
【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区綱島西 5 - 2 2 - 1 2

【氏名】 阿部 昌則

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市大野台 2 - 1 3 - 1 7

【氏名】 高橋 小弥太

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区藤が丘 1 - 1 9 - 2 9 - 1 0 1

【氏名】 新井 一喜

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区あかね台 1 - 4 - 5

【氏名】 高畑 努

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本 3 - 3 - 1 6

【氏名】 橋本 眞吉

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市川名 8 8 8 - 2 - 6 0 8

【氏名】 向後 雅則

【特許出願人】

【識別番号】 000003300

【氏名又は名称】 東ソー株式会社

【代表者】 土屋 隆

【電話番号】 (03)5427-5134

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003610

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐蝕性部材及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 元素周期律表 2 a 族及び 3 a 族及び 4 a 族の元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの元素を含む耐蝕性ガラス溶射膜を被覆した基材からなる耐蝕性部材。

【請求項 2】 耐蝕性ガラスがアルミノシリケートガラス又はジルコニアシリケートガラスである請求項 1 の耐蝕性部材。

【請求項 3】 基材と耐蝕性ガラス溶射膜の間に SiO_2 を含むガラス溶射膜の中間層を有する請求項 1 又は請求項 2 のいずれかに記載の耐蝕性部材。

【請求項 4】 基材と耐蝕性ガラス溶射膜、又は基材と SiO_2 を含むガラス溶射膜の中間層と耐蝕性ガラス溶射膜のいずれかの界面が相互に溶融した溶融層を形成している請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の耐蝕性部材。

【請求項 5】 耐蝕性ガラス溶射膜の表面粗さ R_a が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の耐蝕性部材。

【請求項 6】 溶射フレイムによって基材表面を溶融しながら耐蝕性ガラス溶射膜を形成することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の耐蝕性部材の製造方法。

【請求項 7】 溶射フレイムで耐蝕性ガラス溶射膜を溶融することによって、当該耐蝕性ガラス溶射膜の表面粗さ R_a を $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ とすることを特徴とする請求項 6 の耐蝕性部材の製造方法。

【請求項 8】 表面粗さ R_a が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の基材の上に SiO_2 を含むガラス溶射膜の中間層及び／又は耐蝕性ガラス溶射膜を溶射する請求項 6 ～ 7 のいずれかに記載の耐蝕性部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体等の製造における CVD 装置、プラズマ処理装置（プラズマエッチング装置）等に用いる部材であり、特に腐食性ガス又はプラズマに対する

耐蝕性が高く、かつ耐熱強度の高い部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体等の製造工程におけるプラズマエッチングや、CVD装置のクリーニング用途には腐食性ガスが多用されている。これら腐食性ガスにはフッ素系、塩素系ガス等が用いられている。フッ素系ガスでは CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CHF_3 ／ CF_4 、 SF_6 等が用いられており（例えば特許文献1参照）、塩素系ガスでは、 Cl_2 、 BCl_3 、 CCl_4 等が用いられている（非特許文献1参照）。さらに HF 、 F_2 、 NF_3 を用いることも提案されている（例えば特許文献1、2、3参照）。

【0003】

このような腐食性ガスを用いる装置の容器、内壁、部品等、上記ガス或いは上記ガスを含むプラズマに接触する部分には、石英、アルミナ、窒化アルミニウム等のセラミックス又はアルミニウム、ステンレス等の金属が使用されている。しかし、これらの部材はフッ素系ガスと反応しフッ化物を生成して装置内のパーティクル発生の原因となることや、部材が短時間に消耗するという問題があった。

【0004】

例えば、石英の部材はフッ素ガスと反応して SiF_4 を生成して昇華して消耗する。またアルミナ、窒化アルミニウム等のセラミックス焼結体では、アルミニウムのフッ化物 AlF_3 は昇華はし難いが、部材の粒界や気孔において選択的に腐蝕が進行し、結晶粒子脱落によりパーティクルが発生する。

【0005】

この様な問題を解決する方法として、マグネシア、シリカを含むアルミナセラミックスの表面開気孔率を0.3%以下とした焼結体が提案されている（例えば特許文献4参照）。しかしこの様な焼結体でも焼結粒子の結晶粒界での腐食は避けられず、当該結晶粒子の脱落によるパーティクル発生は避けられなかった。

【0006】

結晶粒界を無くしてパーティクルの発生を抑える方法として、耐蝕性のある Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 ZrO_2 、 BaO 等を含有する非晶質のガラス材料を

用いることが提案されている（例えば特許文献5参照）。また、石英に0.1～20wt%の金属酸化物を添加したガラス素材も提案されている（例えば特許文献6参照）。しかしこれらの耐蝕性ガラスは高価な上に、半導体プロセスで安定性良く使用するには耐熱強度が不足しており、半導体製造プロセスに用いる容器、部品として使用できる部分が限定された。

【0007】

一方、基材を保護するため基材表面に溶射膜を形成する技術が知られているため、上述の耐蝕性ガラスを耐熱強度のある基材の上に溶射によって被覆して用いることが考えられる。しかし従来の溶射技術では、ガラスの溶射膜形成が困難であったため、従来の溶射による保護膜の形成は主に金属或いはセラミックスを用いるものであった。

【0008】

ガラス質の溶射に関する先行技術としては、例えば、印刷用の金属ロールの腐蝕防止のためにガラスの溶射膜を形成する方法が開示されている（例えば特許文献7、8、9参照）。しかし、従来のガラスの溶射に用いるガラスは、軟化点が1000℃より低いガラスであり、軟化点が1000℃を超えるガラスでは付着性が悪く、気孔率が増加し、均一な溶射膜が得られないことが示されている（例えば特許文献7参照）。また下地が酸化物であるとガラスの密着性が悪いため、基材の溶射面のアンダーコート（下地処理）として金属溶射膜層が必要であることも示されている（例えば特許文献8参照）。

【0009】

すなわち、従来、ガラスの溶射膜は酸化物の上には密着性良く形成できないことが常識であり、1000℃以上の高軟化点を有するガラスを基材に密着性良く溶射する技術はなく、特にガラスを含む酸化物上に密着性よく溶射する技術はなかった。また低軟化点のガラスの溶射膜形成において、温度管理が重要であることが示されているが、従来の温度管理は、基材の温度をガラスの軟化点以上にし、溶射するガラス原料を熔融することのみを目的とするものでしかなかった（例えば特許文献9参照）。

【0010】

【特許文献 1】

特開 2000-223430 号公報

【特許文献 2】

特開 2000-248363 号公報

【特許文献 3】

特開平 05-090180 号公報

【特許文献 4】

特開平 11-278919 号公報

【特許文献 5】

特開 2002-121047 号公報

【特許文献 6】

特開 2002-137927 号公報

【特許文献 7】

特開昭 64-13324 号公報

【特許文献 8】

特開平 4-99259 号公報

【特許文献 9】

特開平 11-124663 号公報

【非特許文献 1】 L. Peters, "Plasma Etch Chemistry: The Untold Story," Semic. Intl., 15 (6), 66 (1992).

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

以上説明した様に、半導体製造プロセスにおいて腐食性ガスやプラズマを用いる工程では、部材の腐蝕によるパーティクル発生、それに伴う製品汚染、歩留まり低下等の問題があった。またこの様な問題を抑制する耐蝕性ガラスが提案されているが、耐蝕性ガラスは高価な上、耐熱強度が不十分であり、用いることが出来る用途が限定された。またこの様な耐蝕性ガラスを耐熱部材の上に溶射しようとしても、高軟化点の耐蝕性ガラスを密着性良く基材上に溶射する技術がなかつ

た。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上述のような現状に鑑み、鋭意検討を行なった結果、元素周期律表 2 a 族及び 3 a 族及び 4 a 族の群よりなる元素の少なくとも 1 つの元素を含む耐蝕性ガラス溶射膜、特に当該ガラスが元素周期律表 2 a 族及び 3 a 族及び 4 a 族の元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの元素を含むアルミノシリケートガラス又はジルコニアシリケートガラスの耐蝕性ガラス溶射膜を溶射した基材からなる部材では、腐蝕性ガスや腐食性ガスを含むプラズマに対する耐蝕性が特に高く、なおかつ加熱される部分に用いる部品としても十分な耐熱強度を有することを見出した。また当該耐蝕部材は、同一組成のバルクガラス部材に比べてより腐食性ガス或いはプラズマに対して高い耐蝕性となることを見出した。さらに軟化点が 1000℃を超える耐蝕性ガラスを密着性良く基材に溶射するには、溶射温度を溶射原料ガラスの軟化点以上にするだけでなく、基材の最表面が溶融する温度で溶射することが特に有効であり、さらに基材の上に SiO_2 を含むガラス溶射膜の中間層を形成した上に耐蝕性ガラスを溶射すると、基材と耐蝕性ガラス溶射膜間の密着性が良いことを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0013】

以下、本発明の耐蝕性部材について詳細に説明する。

【0014】

本発明の耐蝕性ガラス溶射膜は非晶質のガラスでなくてはならない。耐蝕性ガラス溶射膜が結晶質であると、腐食性ガス雰囲気では結晶粒界が選択的にエッチングされ、結晶粒の脱落によりパーティクル発生原因となるからである。耐蝕性ガラスが非晶質であるか否かは、溶射膜をエックス線回折で評価した際に結晶性の回折ピークが観測されるかどうかで確認することが出来る。

【0015】

本発明の耐蝕性部材の耐蝕性ガラス溶射膜の組成は、元素周期律表 2 a 族及び 3 a 族及び 4 a 族の元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの元素を含むも

のである。ここで言う 2 a 族とは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba のアルカリ土類金属元素であり、3 a 族とは、Sc、Y とランタノイド元素、4 a 族とは Ti、Zr、Hf のことである。2 a 族、3 a 族、4 a 族の元素を含むガラスは、腐食性ガス或いはそのプラズマとの反応性が低く、仮に腐食性ガス中のフッ素と反応が生じたとしても生成するものは高沸点化合物であり、プラズマや腐蝕性ガスによるエッチングを抑制する効果がある。

【0016】

本発明の耐蝕性ガラス溶射膜は上述の元素を含む非晶質ガラスの中でも、特にアルミノシリケートガラス又はジルコニアシリケートガラスであることが好ましい。アルミノシリケートガラス或いはジルコニアシリケートガラスに含まれるアルミニウム、ジルコニウムは上述の 2 a 族、3 a 族、4 a 族元素と同様に弗素とは高沸点の化合物しか形成しないため、フッ素系プラズマや腐蝕性ガスによるエッチングを抑制する効果がある。

【0017】

本発明に用いる耐蝕性ガラス溶射膜のガラスは、上述の組成の中でも特に Y、La、Ce の少なくとも 1 つ以上を含むアルミノシリケートガラス又はジルコニアシリケートガラスであることが好ましい。

【0018】

本発明の耐蝕性ガラス溶射膜の組成は酸素を除いた金属元素の原子比において、2 a 族、3 a 族、4 a 族の元素が 1 から 30 原子%、Si 元素が 20 から 99 原子%の範囲であることが好ましい。特にアルミノシリケートガラスの場合、Si 元素が 20 から 98 原子%、Y、La、Ce 元素が 1 から 30 原子%及び Al 元素 1 から 50 原子%の範囲であることが好ましい。またジルコニアシリケートガラスの場合、Si 元素が 20 から 98 原子%、Y、La、Ce 元素が 1 から 30 原子%及び Zr 元素 1 から 50 原子%の範囲であることが好ましい。上記の組成範囲では、ガラス安定領域であり、結晶化し難い。一方、組成がこれらの範囲から外れるとガラスが結晶化し易く、粒界、気孔が形成され、そこから腐食が進行してパーティクル発生原因となり易い。さらに耐蝕性ガラス溶射被膜の熱膨張率が増大し、基材から耐蝕性ガラス溶射膜が剥がれ易い。

【0019】

本発明で用いる上述のガラスは、その組成によって差はあるが軟化点が1000～1700℃の範囲であり、従来溶射に用いられているガラスより軟化点が高いものである。

【0020】

本発明で用いる基材は特に限定はないが、石英ガラス、バイコール、パイレックス（登録商標）などの耐熱ガラスやステンレス、インコネル等の金属、ムライト等のセラミックス等、耐熱強度が高いもの、熱伝導性が高いものを用いることが好ましい。

【0021】

用いる基材の表面は、表面粗さRaが1～50 μm であることが好ましい。表面粗さを1～50 μm とすることにより、耐蝕性ガラス溶射膜と基材との密着性が向上する。表面粗さRaが1 μm 未満では、基材と耐蝕性ガラス溶射膜が剥離し易く、基材の上に耐蝕性ガラス溶射膜を均一に被覆することが難しい。一方、表面粗さRaが50 μm を超えると、耐蝕性ガラス溶射膜の表面を平滑にすることが難しく、プラズマや腐蝕性ガスによるエッチングを抑制することが難しい。

【0022】

本発明の耐蝕性ガラス溶射膜の厚みに限定はないが、0.01mmから3mm、特に0.01から0.5mmであることが好ましい。耐蝕性ガラス溶射膜の厚みがこれ以上厚くなると、基材との熱膨張率の差によって耐蝕性ガラス溶射膜のひび割れ、剥離が発生し易く、一方0.01mm未満では保護膜として不十分である。耐蝕性ガラス溶射膜の厚みは、部材の断面を顕微鏡で観察するか、部材の断面をEPMA（X線マイクロアナライザー）による構成元素の組成分析を行うこと等で確認することができる。

【0023】

本発明の耐蝕性部材の耐蝕性ガラス溶射膜の表面粗さRaは0.01～5 μm 、特に2 μm 未満であることが好ましい。耐蝕性ガラス溶射膜の表面平滑性が悪く荒れたものであると、耐蝕性ガラス溶射膜表面に形成された突起形状の特にエッジの部分がプラズマ或いは腐食性ガスによって選択的にエッチングされ、パー

ティクルが発生し易い。

【0024】

本発明の耐蝕性部材は基材と耐蝕性ガラス溶射膜の間に軟化点が 1500°C 以上の SiO_2 を含むガラス溶射膜の中間層を有することが特に好ましい。基材と耐蝕性ガラス溶射膜は、熱膨張率が異なるため高温で用いた場合、基材と耐蝕性ガラス溶射膜の接合面に応力が発生して剥れ易くなることがある。そこで基材と耐蝕性ガラス溶射膜の間に SiO_2 を含むガラス溶射膜層の中間層を施すことによって応力を緩和し、部材を高温で用いても基材と耐蝕性ガラス溶射膜間の密着性を維持することが出来る。またガラスの溶射では、溶射されたガラス原料は溶融し、基板上で溶射ガスに巻き上げられて気泡が発生し易いが、軟化点が 1500°C 以上の SiO_2 を含むガラス溶射膜の中間層が存在すると、耐蝕性ガラス溶射膜が当該中間層へ一部溶融して溶射面に溶射膜が溜まり易くなり、気泡の混入が防止され、緻密な耐蝕性ガラス溶射膜が形成される。

【0025】

本発明の耐蝕性部材は、基材と耐蝕性ガラス溶射膜、或いは基材と SiO_2 を含むガラス溶射膜の中間層と耐蝕性ガラス溶射膜からなるが、本発明ではこれらが単に積層しているだけではなく、夫々の界面で溶融した溶融層を形成していることが好ましい。ブラスト等で表面を荒した基材の上に、溶融層を形成しないで耐蝕性ガラス溶射膜を積層した場合には、荒れた基材表面へ耐蝕性ガラス溶射膜が噛み込むことによってある程度の密着性は得られるが、高温で用いると基材と耐蝕性ガラス溶射膜の熱膨張率の違いによって剥離し易い。本発明の部材は、表面粗さ R_a が $1\sim 50\mu\text{m}$ の基材表面に耐蝕性ガラス溶射膜が噛み込むだけでなく、界面で溶融層を形成することによって特に高い密着性が得られる。

【0026】

上述の溶融層の厚みは特に限定されないが、 $10\sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましい。溶融層の厚みが $10\mu\text{m}$ 未満では密着性を発現するに不十分であり、 $500\mu\text{m}$ 以上では耐蝕性を有する部分の厚さが薄くなってしまうために好ましくない。

【0027】

上述の溶融層の形成は、耐蝕性部材の断面において耐蝕性ガラス溶射膜と基材、或いは SiO_2 を含むガラス溶射膜の中間層の接合面を EPMA による組成分析によって確認することが出来る。溶融層が形成されている場合には当該溶融層には耐蝕性ガラス溶射膜と基材の両方に属する組成元素が確認できる。

【0028】

本発明の耐蝕性部材は、単に耐蝕性ガラスを基材と組合せたものではなく、従来のバルクの耐蝕性ガラス部材より腐食性ガス又はプラズマに対して耐蝕性が高められたものである。従来のバルクの耐蝕性ガラス部材では耐蝕性にばらつきがあった。ばらつきの原因は定かではないが、例えばバルク部材では、部材の表面を平滑化するために研磨加工が必須であるため、ガラス表面に研磨加工による欠陥が出来易く、当該欠陥を起点にして腐蝕が進むことが考えられた。それに対して本発明の耐蝕性部材は、表面の平滑化を溶射フレームの加熱のみによって行っているため、機械加工によって腐蝕の起点となる欠陥が生成せず、バルク部材を超える性能が発揮されるものと考えられる。また本発明の耐蝕性部材では、特に熱伝導性の高い基材を用いた場合、耐蝕性ガラス溶射膜の表面の熱拡散が促進されることにより、当該耐蝕性ガラス溶射膜表面の腐蝕反応が抑制されていると考えられる。さらに従来のバルクガラスでは、原子量が大い 3a 族等の使用において、ガラスの溶融中に 3a 族元素が沈み易く、組成を均一にすることが困難であり、腐蝕の起点となる不均一組成の部分が出来易かった。それに対して本発明の方法では耐蝕性ガラス溶射膜の厚みの範囲で、十分に溶融した状態で耐蝕性ガラス溶射膜が形成されるため、不均一組成が出来難いことも影響していると考えられる。

【0029】

次に本発明の耐蝕性部材の製造方法を説明する。

【0030】

本発明の耐蝕性部材は、溶射フレームによって基材表面を溶融しながら耐蝕性ガラス溶射膜を形成することによって製造できる。

【0031】

本発明で用いる溶射原料は、2a 族、3a 族、4a 族の少なくとも 1 つの元素

を含むガラス組成の原料であり、粉末形状の原料を用いることが好ましい。2a族、3a族、4a族のいずれかの元素を含むガラス組成の粉末原料は、例えば、シリカと2a族、3a族、4a族の酸化物粉末顆粒の混合物や、ガラスがアルミノシリケート或いはジルコニアシリケートの場合では、アルミナ或いはジルコニア粉末をシリカ粉末及び2a族、3a族、4a族の酸化物を所定の割合で混合し、電気熔融法等で熔融したガラスインゴットを作成した後、粉碎することによって調製することができる。またシリカ粉末、2a族、3a族、4a族の酸化物、アルミナ粉末、ジルコニア粉末の混合粉末をスラリー化し、当該混合スラリーをスプレードライ法で顆粒を作成した後、顆粒を焼結する等の方法で得ることも出来る。

【0032】

溶射に用いる原料粉末の粒径は限定はないが、平均粒径で20～100 μm であることが好ましい。平均粒径20 μm 未満では原料粉末自身に十分な流動性がないため溶射フレーム中に原料を均一に供給することが難しい。また、平均粒径が100 μm を超えると、溶射粒子の熔融が不均一となり、得られる溶射膜の基材に対する密着性が悪くなりやすい。

【0033】

本発明では耐蝕性ガラス溶射被膜の形成の際、基材表面の温度をあらかじめ予熱して溶射することが好ましい。基材表面をあらかじめ予熱することは、基材の表面を熔融する際に、熱ショックによる基材の割れ防止、並びに密着性の高い耐蝕性ガラス溶射膜を得るために有効である。予熱温度は用いる基材の種類によっても異なるが、例えば石英ガラス基材の場合400～1500℃、特に400～800℃の範囲が好ましい。予熱温度を上げすぎるとガラスの結晶化が進行するため好ましくない。予熱は、基材を外部ヒーターで加熱する、或いは原料を供給しない溶射フレームを基材に照射すること等で行えば良い。予熱温度は、基材の裏面からの熱電対による測定、或いは非接触の放射温度計等で測定できる。

【0034】

本発明の溶射において、溶射フレームを基材に照射する際の溶射ガンと基材との距離、投入する溶射パワーは用いる装置によっても異なるが、例えば図1に示

すような通常のプラズマ照射装置の場合、基材と溶射ガン先端にある粉末供給口の溶射距離は50mm程度、溶射パワーを30kw以上とするような条件が例示できる。

【0035】

本発明で用いる溶射法はプラズマ溶射であることが好ましいが、プラズマ溶射以外にも、フレイム溶射等も適用可能である。ガラス質の溶射膜を製造する場合、プラズマ溶射法の中でも複トーチ型プラズマ溶射装置を用いて層流のプラズマフレイムで溶射することが好ましい。図2に複トーチ型プラズマ溶射装置の概要を示す。複トーチ型プラズマ溶射装置の場合では、長さが数百mmの層流プラズマフレイム（通常は乱流状態で50mm程度）が形成出来るため、溶射距離が100mmでも基板との密着性の高い溶射膜を得ることが出来る。フレイム溶射の場合、酸素とアセチレン又は水素等高温のフレイム温度を有するガスの組み合わせで行なうことが好ましい。図2の様な複トーチ型プラズマ照射装置の場合、基材と溶射ガン先端にある粉末供給口の溶射距離は60～150mm、溶射パワーは10～25kwの範囲が特に好ましい。

【0036】

本発明における耐蝕性ガラス溶射膜の形成は、上述の予熱と溶射フレイムの加熱により基材の表面を溶融しなければならない。プラズマ溶射の場合、溶射フレイムの温度は一般に3000～20000℃であり、本発明では上述の予熱した基材表面を当該溶射フレイムによって溶融する。

【0037】

例えば、基材として石英ガラスを用いた場合、基材の表面温度は1600～2100℃、バイコールでは1500～2000℃、パイレックス（登録商標）では800～1200℃、ステンレス、インコネル等の金属では1300～1900℃、ムライト等のセラミックスで1800～2400℃とすれば表面は溶融する。これらの温度は基材の表面の温度であり、全体をこの温度とする必要はない。基材全体を上記の温度とすると、基材自身が軟化して曲がってしまうため問題がある。

【0038】

溶射時の基材表面温度は直接測定することは困難であるが、基材表面がこれらの熔融する温度に到達した際には、基材表面が特に明るく発光するため、それを目視で確認することができる。実際に溶融していたかどうかは、溶射後に基材と溶射膜界面に溶融層が形成されていたかどうかで確認することができる。

【0039】

また基材表面の温度を上記の温度とした際に、熱ショックによって基材が割れない様、基材の温度は上述の予熱、或いは溶射フレイム以外の外部加熱との組合せによって、これより200～1000℃低い程度に維持することが好ましい。

【0040】

本発明では溶射フレイムによって耐蝕性ガラス溶射膜表面を熔融することにより、表面粗さRaで0.01～5 μ m、特に0.01～3 μ mに平滑化することが好ましい。耐蝕性ガラス溶射膜表面を平滑にすることにより、プラズマ及び腐蝕性ガスに対する耐蝕性が特に高くなる。

【0041】

上述の熔融処理は、基材表面と耐蝕性ガラス溶射膜を同時に熔融すると耐蝕性と密着性の良い耐蝕性ガラス溶射膜を短時間に形成できる。

【0042】

本発明に用いる基材は表面粗さRaが1～50 μ mのものをを用いることが好ましい。表面が平滑な基材を用いると、溶射された耐蝕性ガラスが基材表面に留まり難く、溶射時のフレイムの風圧によって基板表面を移動してしまうことから、成膜の歩留まり、速度が遅くなり、また均一の厚さにならないことがある。それに対して基材表面の表面粗さRaを1～50 μ mにした場合、耐蝕性ガラス溶射膜の偏析の無い均一厚みを得ることが出来る。

【0043】

基材表面を表面粗さRaを1～50 μ mとする方法としては、その様な表面粗さの溶射膜を基材に予め溶射する方法、或いは基材自身をブラスト処理又はブラスト処理とフッ酸等による化学的エッチングを併せて施すことが例示できる。特に軟化点が1500℃以上のSiO₂を含むガラス溶射膜を形成することが好ましい。SiO₂を含むガラス溶射膜の中間層を形成した方が良い理由は、基材と

耐蝕性ガラス溶射膜間の応力の緩和に加えて、シリカは耐蝕性ガラスと適当な溶融層を形成し易く、基材と耐蝕性ガラス溶射膜間の密着性が向上するからである。

【0044】

本発明の耐蝕性部材は成膜装置又はプラズマ処理装置の容器或いは部品等に用いることが出来る。耐蝕性部材の使用方法としては、これらの装置の中で腐食性ガスやプラズマに接触する部位に用いることができ、より具体的にはリング状フォーカスリング又はベルジャーとして用いることが挙げられる。

【0045】

ここでいう成膜装置とは、例えばCVD (Chemical Vapor Deposition) 装置やPVD (Physical Vapor Deposition) 装置等である。これらの装置の反応管やベルジャー等は、使用後の洗浄にフッ素系ガスによる洗浄を行なうことが一般的であり、当該洗浄による腐食やそれに起因するパーティクル発生が問題であったが、本発明の耐蝕性部材を用いればそれらの問題が解決される。

【0046】

またここでいうプラズマ処理装置とは、例えばプラズマエッチング装置、プラズマクリーニング装置であり、装置内に設置した製品にプラズマを照射し、製品の表面を剥離、あるいは清浄化する装置をさす。これら装置のリング状フォーカスリング又はベルジャー等でもフッ素系プラズマによってエッチングが行なわれるため、装置内の部品で腐食性ガスやプラズマと接触する部位では、パーティクルの発生が問題であった。この場合も同様に、本発明の耐蝕性部品を用いれば腐食されにくく、パーティクルの発生が少ない。

【0047】

【実施例】

本発明を実施例に基づき詳細に説明するが本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0048】

実施例

1) 基材の調製

石英ガラス基板に図2に示すような複トーチ型プラズマ溶射装置を用いて、プラズマガスとして窒素を5SLM流し、21kwのパワーでプラズマを生成させ、溶射距離を80mmとし、原料粉末を供給せずに溶射ガンを80mm/分の速度で移動させて予熱した。このときのプラズマの長さは約300mmで層流状態であった。次に石英粉末を4.5g/分の速度で供給し、溶射ガンを160mm/秒の速度で移動させながら溶射した。当該溶射面に対し原料粉末を供給せずに溶射ガンを300mm/分の速度でプラズマ照射して表面に付着している粉末状物質を溶融し、表面粗さRaが15 μ mの石英溶射膜を被覆した石英ガラス基材（基材A）を調製した。

【0049】

さらに上記と同様の方法で、石英ガラス基材にボロシリケートガラスであるバイコール溶射膜を被覆し、表面粗さRaを15 μ mとした石英ガラス基材（基材B）を調製した。次にブラストのみにより表面粗さRaを6 μ mとした石英ガラス基材（基材C）、ブラスト後に24%フッ酸で1時間処理した表面粗さRaを7 μ mとした石英ガラス基材（基材D）、ブラストによって表面粗さを10 μ mとしたステンレス鋼基材（基材E）、ブラストによって表面粗さを5 μ mとしたムライト基材（基材F）、バイコール基板に石英ガラス溶射膜を被覆し、表面粗さRaを15 μ mとした石英ガラス基板（基材G）を調製した。

【0050】

2) 溶射用原料粉末の調製

表1に示した各金属元素の酸化物をそれぞれ混合し、1700℃に加熱溶融し、150mm ϕ ×20mmtのガラス体を調製した。当該ガラス体を粉碎、分級し、粒径38～105 μ m（平均粒径60 μ m）のガラス溶射粉末とした。

【0051】

3) 耐蝕性ガラス溶射膜の形成

1)で調製した各種基材を用い、図2に示す複トーチ型プラズマ溶射装置を用いて、プラズマガスとして窒素を5SLM（Standard Litter per Minute）流し、溶射距離を100mmとし、溶射ガンを160m

m/秒の速度で移動させながら、11～20 kwのパワーでプラズマを生成し、原料粉末を供給することなく、基材の予熱を行った。

【0052】

次に上記方法で作製したガラス溶射粉末を供給量 2 g/分とし、速度を 240 mm/秒、ピッチ 4 mmで溶射ガンを移動させながら 1 回溶射し、耐食性ガラス溶射膜を形成した。続けて形成された耐蝕性ガラス溶射被膜上に溶射原料粉末を供給せずに、溶射距離を 80 mmとし、溶射ガンを 21～25 kwのパワーでプラズマを照射し、20～80 mm/秒の速度で照射することにより耐蝕性ガラス溶射膜と基材表面を溶融した。各基材の表面を溶融する条件は、耐蝕性ガラス溶射膜のない状態で溶射フレームをあてた際に基材表面が白色、或いは黄白色に強く発光する条件とした。

【0053】

4) 性能評価—1 (耐蝕性)

3) で調製した各種組成の耐蝕性ガラスを溶射した耐蝕性部材を用い、フッ素系ガスを含むプラズマに曝した時のエッチング速度とパーティクル量の測定試験を行なった。耐蝕性ガラス溶射膜の表面の組成は蛍光 X 線分析、基材との界面の組成は E P M A で測定した。いずれの界面も溶融層の形成が認められた。また、中間層を作製した基材中の中間層の厚みは 150 μ m であった。エッチング条件は、反応処理室内の圧力 1 t o r r、反応ガスに C F₄/O₂ ガスを用い、電極板間に 300 W の高周波電力を印加することによりプラズマを発生させた。エッチング厚みは段差測定法を用いて測定し、パーティクル発生は走査型電子顕微鏡により耐蝕性部材表面の粒状物質の観察によって評価した。結果を表 1 に示した。いずれの耐蝕性部材もエッチングレートは 0.18～0.45 μ m/h r と小さく、耐食性に優れ、パーティクルの発生が少なかった。

【0054】

5) 性能評価—2 (耐熱性 (熱サイクル剥れ試験))

3) で調製した各種組成の耐蝕性ガラスを溶射した耐蝕性部材を、大気中で 800℃ に加熱し、室温までの冷却を繰り返した。基材 A、B、G を用いた部材では、昇温、冷却を 10 回繰り返した後に基材と耐蝕性ガラス溶射膜の剥離は見ら

れなかったが、プラスト又はプラストとエッチングによる基材（基材 C、D、E、F）を用いたものは、一部で剥離が見られ、 SiO_2 を含むガラス溶射膜の中間層を施した方が、熱サイクルに対する密着性に優れていた。

【0055】

比較例

出発原料として、Al と La の酸化物を用いて実施例と同様の方法で表面粗さ R_a が $8\text{ }\mu\text{m}$ の SiO_2 溶射膜を被覆した石英ガラス基材（基材 A）に結晶質の溶射膜を作製した部材（No. 16）、実施例に用いた溶射被膜と同様の組成のバルクのガラスインゴットを表面粗さ R_a が $1\text{ }\mu\text{m}$ となるまで表面を機械的に研磨した部材（No. 17）、溶射被膜を施していない石英ガラス基材（No. 18）を夫々実施例と同様の方法でエッチング速度、パーティクル量の測定、並びに熱サイクル試験（熱サイクル試験は溶射部品である No. 16 のみ）を行った。

【0056】

No. 16 の部材では、Al と La の酸化物皮膜がエッチング速度は小さかったが、結晶質のためパーティクルが多数発生し、耐蝕性が不良であった。また 800°C から室温へ急冷する熱サイクル試験では、3 回目で溶射膜が剥離した。ガラスインゴット（No. 17）はエッチング速度は小さかったが、実施例の耐蝕性部材に比べてパーティクルの発生が多かった。耐蝕性ガラス溶射被膜のない石英ガラス基材（No. 18）は、エッチング速度が $5\text{ }\mu\text{m}/\text{hr}$ と大きく、耐食性が不良であった。

【0057】

【表 1】

	成分組成 (at%)	使用基材 (表面粗さ μm)	膜厚 (μm)	Ra (μm)	エッチング速度 ($\mu\text{m/hr}$)	パーティクル (多 中 少)	熱サイクル 後剥れ
実施例							
No. 1	Al 39 La 21 Si 40	基材A (Ra=15 μm) A: 石英溶射石英	0.09	1	0.20	少	なし
No. 2	Al 38 Y 19 Si 43	基材A (Ra=15 μm)	0.10	1	0.20	少	なし
No. 3	Al 37 La 10 Y 10 Si 43	基材A (Ra=15 μm)	0.10	1	0.20	少	なし
No. 4	Al 40 Ce 19 Si 41	基材A (Ra=15 μm)	0.08	1	0.20	少	なし
No. 5	Al 36 Sr 20 Si 44	基材A (Ra=15 μm)	0.12	1	0.20	少	なし
No. 6	Al 36 Sr 21 Si 43	基材B (Ra=15 μm) B: バイコール溶射石英	0.10	1	0.20	少	なし
No. 7	Al 38 La 19 Si 43	基材C (Ra=6 μm) C: プラスチック石英	0.06	1	0.20	少	一部あり
No. 8	Al 35 La 19 Si 46	基材D (Ra=7 μm) D: C×エッチング	0.05	1	0.20	少	一部あり
No. 9	Al 38 La 18 Si 44	基材E (Ra=10 μm) E: プラスチックステンレス	0.07	1	0.20	少	一部あり
No. 10	Al 39 La 18 Si 43	基材F (Ra=5 μm) F: プラスチックムライト	0.07	1	0.20	少	一部あり
No. 11	Al 36 La 20 Si 44	基材G (Ra=15 μm) G: 石英溶射 バイコール	0.09	1	0.20	少	なし
No. 12	Al 45 La 30 Si 25	基材A (Ra=15 μm)	0.10	1	0.18	少	なし
No. 13	Al 1 La 1 Si 98	基材A (Ra=15 μm)	0.11	1	0.28	少	なし
No. 14	Zr 38 La 19 Si 43	基材A (Ra=15 μm)	0.12	1	0.40	少	なし
No. 15	Hf 37 La 20 Si 43	基材A (Ra=15 μm)	0.09	1	0.45	少	なし
比較例							
No. 16	Al 70 La 30	基材A (Ra=8 μm)	0.10	5	0.15	多	あり
No. 17	Al 40 La 17 Si 43	—(バルクガラス)	—	1	0.50	中	—
No. 18	Si 100	溶射なし	—	0.03	5.00	少	—

【0058】

【発明の効果】本発明の耐蝕性部材は以下の効果を有するため、CVD装置、プラズマ処理装置等の腐食性ガス、プラズマを用いる装置に使用した際、パーティクル発生、製品汚染がなく、高い製品留まりで連続運転が可能である。

【0059】

1) 腐食性ガス、プラズマに対する耐蝕性が高い。

【0060】

2) 耐熱強度と耐蝕性の両方が要求される部分に使用できる。

【0061】

3) 高価な耐蝕性ガラスを基材の上に少量被覆しているため、安価である。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般的なプラズマ溶射装置の一例を示す図である。

【図2】複トーチ型プラズマ溶射装置の一例を示す図である。

【符号の説明】

10: カソード

11: アノード

12: プラズマガス

13: 溶射粉末 (供給口)

14: 溶射距離

15: 基材

16: ガラス溶射膜

17: 電源

20: カソード

21: アノード

22: プラズマガス (供給口)

23: 溶射粉末 (供給口)

24: 溶射距離

25: 基材

26: ガラス溶射膜

2 7 : プラズマガス (供給口)

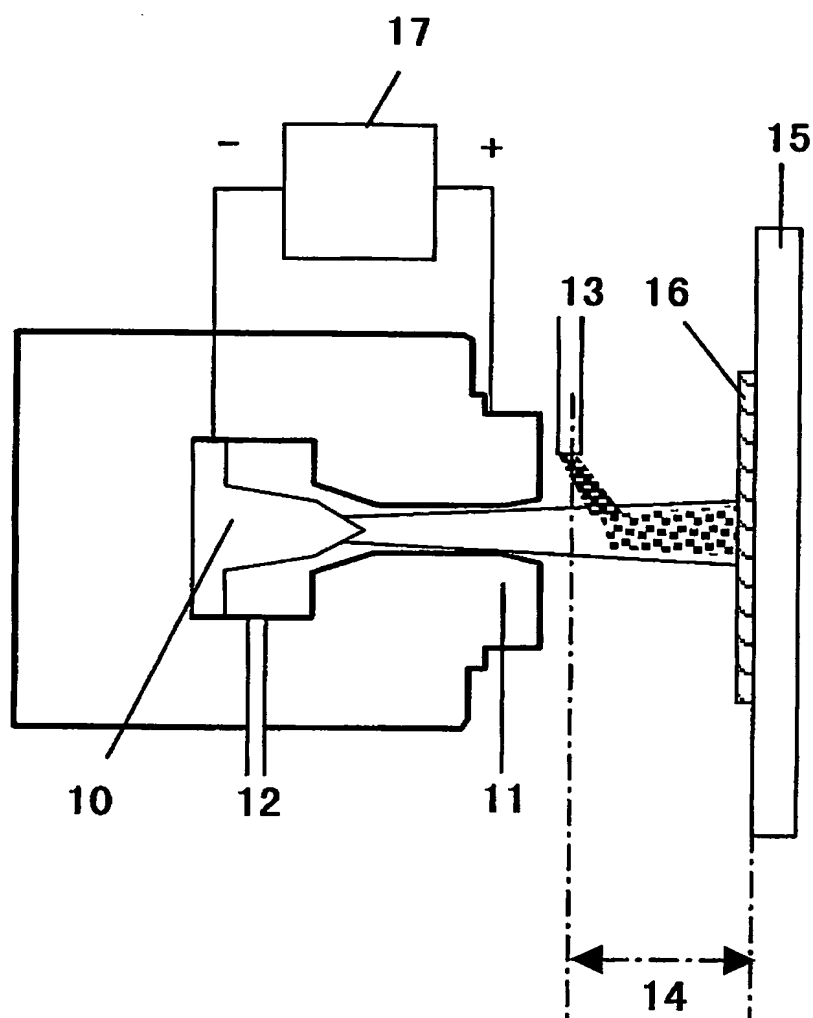
2 8 : 主電源

2 9 : 補助電源

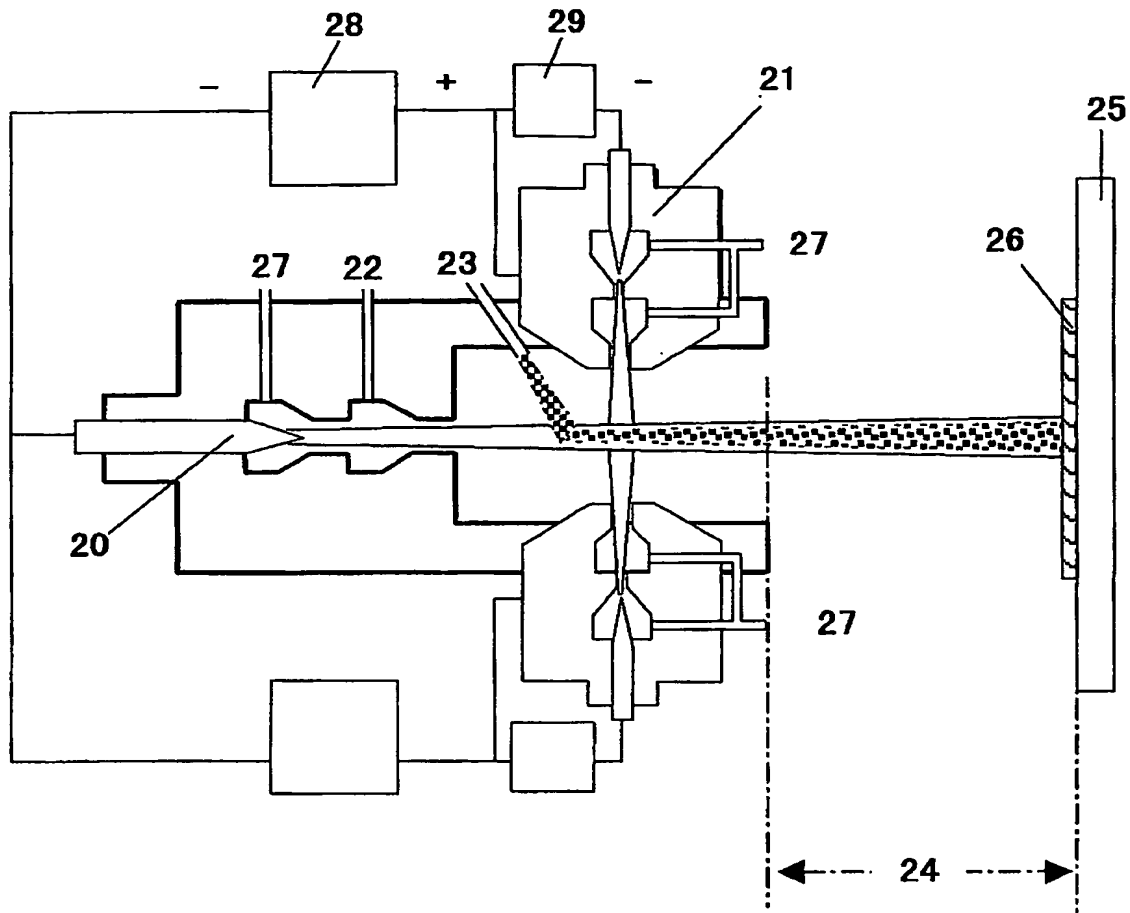
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 CVD装置、プラズマ処理装置等に用いる部材は腐食性ガスとの反応、或いはプラズマによるエッチングにより消耗し、パーティクル発生による製品の汚染、歩留まり低下の問題があった。また腐食性ガス、プラズマに耐性のあるガラスは耐熱強度が弱く、用いられる用途が限られていた。

【解決の手段】 耐熱性の高い基材上に、2a族及び3a族及び4a族の元素からなる群より選ばれる少なくともひとつの元素を含む耐蝕性ガラス、特にアルミノシリケート又はジルコニアシリケートのガラス溶射膜を被覆した部材では、腐食性ガス及びプラズマに対する耐蝕性と耐熱強度が高く、パーティクルの発生が少ない。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-018634
受付番号	50300131781
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 1月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 1月28日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003300]

1. 変更年月日 1990年12月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 山口県新南陽市開成町4560番地
氏 名 東ソー株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月21日
[変更理由] 住所変更
住 所 山口県周南市開成町4560番地
氏 名 東ソー株式会社